



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03275149 A**(43) Date of publication of application: **05.12.91**

(51) Int. Cl

**B01J 38/12**  
**B01J 38/10**  
**B01J 38/18**  
**B01J 38/42**  
**C07C 69/593**

(21) Application number: **02077212**(22) Date of filing: **27.03.90**(71) Applicant: **TOSOH CORP JAPAN**  
**SYNTHETIC RUBBER CO LTD**(72) Inventor: **TSUJI AKIHIRO**  
**TAKAGI ISATO**  
**MOROFUJI MASAMITSU**  
**FUJIWARA HIDEETSU**  
**YOSHIDA SOICHI**(54) **METHOD FOR REGENERATING CATALYST FOR PRODUCTION OF UNSATURATED DIESTER**

## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To effectively and efficiently regenerate a deactivated catalyst by simple operation by alternately subjecting the catalyst to oxidation treatment with a gas contg. molecular oxygen and reduction treatment with a reducing gas and further subjecting the treated catalyst to halogenation treatment.

**CONSTITUTION:** When a deposited Pd-contg. catalyst

for production of unsatd. diester is regenerated, the deactivated catalyst is alternately subjected to oxidation treatment at 100-600°C with a gas contg. molecular oxygen and reduction treatment at 100-600°C in an atmosphere of a reducing gas such as hydrogen or alcohol. The treated catalyst is further subjected to halogenation treatment at 100-300°C in a flow of a gas contg. carboxylic acid and a halogen-contg. compd. The deteriorated catalyst is effectively and efficiently regenerated by simple operation.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&amp;Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-275149

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)12月5日

B 01 J 38/12  
38/10  
38/18

B 6939-4G  
B 6939-4G  
6939-4G※

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全13頁)

⑮ 発明の名称 不飽和ジエステル製造用触媒の再生方法

⑯ 特 願 平2-77212

⑰ 出 願 平2(1990)3月27日

⑱ 発 明 者 辻 哲 広 山口県防府市多々良1丁目13番44号  
⑱ 発 明 者 高 城 勇 人 山口県新南陽市大字米光470番地  
⑱ 発 明 者 諸 藤 正 光 山口県下松市大字未武中33番地  
⑱ 発 明 者 藤 原 秀 悦 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
⑱ 発 明 者 吉 田 宗 一 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
⑲ 出 願 人 東 ソ ー 株 式 会 社 山口県新南陽市開成町4560番地  
⑲ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号  
⑳ 代 理 人 弁理士 福村 直樹

最終頁に続く

## 明 細 書

### 1. 発明の名称

不飽和ジエステル製造用触媒の再生方法

### 2. 特許請求の範囲

(1) 共役ジエン、カルボン酸および分子状酸素を含有する混合ガスを気相流通法で反応させて、不飽和ジエステルを製造する方法に使用する触媒であって、活性促進成分としてアルカリ金属のカルボン酸塩、またはそれとアルカリ金属のハロゲン化物を担持させた担持型パラジウム系触媒を再生するに当たり、活性の低下した触媒を、

分子状酸素を含有するガスを用い、100～600℃の範囲の温度で処理する酸化処理と、還元性ガス雰囲気下、100～600℃の範囲の温度で処理する還元処理とを交互に行う加熱処理工程と、

前記加熱処理工程により得られた触媒を、カルボン酸とハロゲン含有化合物とを含有するガス気流中で、100～300℃の範囲の温度で処理するハロゲン化処理工程と

を含むことを特徴とする不飽和ジエステル製造用触媒の再生方法。

(2) 触媒がパラジウム、アンチモンおよびバナジウムを含有する請求項1に記載の不飽和ジエステル製造用触媒の再生方法。

(3) 加熱処理工程を、前記還元処理、酸化処理、還元処理の順序で行う請求項1または請求項2に記載の不飽和ジエステル製造用触媒の再生方法。

(4) 加熱処理工程を、二酸化炭素を含有するガスの存在下で行うことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の不飽和ジエステル製造用触媒の再生方法。

### 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、不飽和ジエステル製造用触媒の再生方法に関し、さらに詳しくは、共役ジエン、カルボン酸および分子状酸素を含有する混合ガスを気相流通反応させて、不飽和ジエステルを製造する際に用いられて活性の低下した担持型パラジウム系触媒を高活性に再生する方法に関する。

〔従来の技術と発明が解決しようとする課題〕

共役ジエン、カルボン酸および分子状酸素を反応させて、不飽和グリコールジエステル（すなわち、不飽和ジエステル）を製造するにあたり、パラジウム系触媒が有効であることは公知である。

たとえば、特公昭57-51375号公報、特公昭53-15488号公報、特公昭53-15490号公報には、不飽和ジエステル製造用触媒として、パラジウムとアンチモン、あるいはパラジウム、アンチモンおよびバナジウムを必須金属成分とする担持型パラジウム系触媒が著しく高活性であることが示されている。

また、上記の必須金属成分を含有する担持型パラジウム系触媒に対してさらに、活性促進成分として、アルカリ金属のカルボン酸塩またはそれとアルカリ金属のハロゲン化物を担持させると、より高活性でより長寿命の、工業的に優れた触媒が得られることも示されている。

しかしながら、かかる触媒といえども、長時間の使用により、その活性が徐々に低下することは

3

と、活性促進成分であるアルカリ金属化合物の一部ないし全部がアルカリ金属等に変質して触媒表面に残留する。この種の残留アルカリ金属等の変質物は、十分な活性促進作用を示さなかったり、むしろ触媒毒として作用する。

それ故、このような触媒に対しては、貴金属触媒の一般的再生処理方法をそのまま適用することができない。

そこで、このようなアルカリ金属化合物を活性促進成分として含有する担持型パラジウム系不飽和ジエステル製造用触媒の再生方法としては、従来、たとえば、⑥失活した触媒を水蒸気を含むガスで100～600℃の範囲の温度で処理する方法（特公昭55-33660号公報参照）、⑦水および／またはアルコールを用いて、失活した触媒から活性促進成分を洗浄除去した後、酸素含有ガスの雰囲気下、100～500℃の範囲の温度で酸化処理し、次いで100～500℃の範囲の温度で還元処理し、再び活性促進成分を担持する方法などが提案されている。

5

避けられない。

この触媒活性低下の原因としては種々考えられるが、主たる原因として触媒表面への炭素質の蓄積が考えられる。他の原因としては、触媒の金属成分であるパラジウムやその他の金属成分のシンタリングや、反応ガス中の酸素によって引き起こされる原子価の変動等が推測される。

一般に、活性低下した貴金属触媒の再生処理方法としては、失活した触媒を100～600℃の範囲の温度で分子状酸素により酸化処理し、触媒上の炭素質付着物を焼却除去すると共に、貴金属をその金属の酸化物にし、次いでその酸化物を還元処理して金属状態に戻す方法がある。

しかしながら、このような一般的再生処理方法は、活性促進成分として、アルカリ金属のカルボン酸塩またはそれとアルカリ金属のハロゲン化物を用いるパラジウム系不飽和ジエステル製造用触媒に対しては適当でない。すなわち、このような触媒を再生するにあたって、前記一般的再生処理方法のように高温において酸化、還元を繰り返す

4

これらの再生方法は、活性促進成分としてアルカリ金属のカルボン酸塩、またはそれとアルカリ金属のハロゲン化物を添加担持したパラジウム系触媒を再生するにあたり、ある程度有効ではあるが、それぞれ問題点を有している。

すなわち、上記⑥の水蒸気処理による再生方法は、活性点を覆うように触媒表面に付着している高沸点物の除去に対しては有効と思われる。すなわち、反応最初の最高活性値を基準として、未だ約50%以上の活性が残っている比較的軽度の活性低下触媒に対しては、實際上顕著な再生効果を発揮し、最初の活性値にまでほぼ完全に復元することはできる。しかし、触媒活性残存率が約50%以下の重度の活性低下触媒に対しては、再生効果が不十分であり、活性を十分に復元することができず、もちろん、完全に最初の活性にまで復元することができない。また、触媒活性残存率が約50%以下の活性低下が軽度のものであっても、反応－再生処理を繰り返すと、再生の回数を重ねる度に再生の効果は減じていく。

6

こうした問題が生じるのは、水蒸気を含むガスで処理しても、除去不可能な、より高沸点の物質が触媒上に残留し、これが次第に蓄積して行くためと考えられる。

一方、前記⑥の、失活触媒上に残存する活性促進成分の洗浄除去、酸化処理、還元処理および活性促進成分の再担持による再生方法は、

①操作がまことに複雑である、

②洗浄時に、触媒金属成分の溶出を引き起こしやすい、

③洗浄の際、活性促進成分であるアルカリ金属のハロゲン化物により反応器等の装置の腐食が引き起こされる、

④活性促進成分の回収および補給のコストがかかる、

などの問題点を有している。

特に、上記の②の問題は、触媒からの必須な触媒金属成分の脱落により、活性の復元が望めないばかりか、再生の度に触媒活性が不可逆的に失われて行くことを意味しており、その結果、触媒の

7

方法について鋭意研究を重ねた結果、活性低下した触媒を一連の特定の工程に従って順次に処理することにより、その失活触媒が活性の点でも、選択性の点でも最初の触媒と同等の性能を有するに至ることを見出し、その知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、請求項1に記載の発明は、共役ジエン、カルボン酸および分子状酸素を含有する混合ガスを気相流通法で反応させて、不飽和ジエステルを製造する方法に使用する触媒であって、活性促進成分としてアルカリ金属のカルボン酸塩、またはそれとアルカリ金属のハロゲン化物を担持させた担持型パラジウム系触媒を再生するに当たり、活性の低下した触媒を、

分子状酸素を含有するガスを用い、100～600℃の範囲の温度で処理する酸化処理と、還元性ガス雰囲気下、100～600℃の範囲の温度で処理する還元処理とを交互に行う加熱処理工程と、

前記加熱処理工程により得られた触媒を、カルボン酸とハロゲン含有化合物とを含有するガス気

9

反応-再生サイクルによる利用可能期間が短くなるという重大な問題点を生じる。

本発明は、前記の事情に鑑みてなされたものである。

本発明の目的は、前記問題点を解決し、共役ジエンのカルボン酸による気相流通酸化的アシルオキシ化反応による不飽和ジエステル（不飽和グリコールジエステル）の製造において使用され、活性促進成分としてアルカリ金属のカルボン酸塩、またはそれとアルカリ金属のハロゲン化物を含有する担持型パラジウム系触媒の再生方法として、劣化した触媒を、有効にかつ効率よく、しかも簡単な操作で再生することのできる不飽和ジエステル製造用触媒の工業的に著しく優れた再生方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、活性促進成分として、アルカリ金属のカルボン酸塩、またはそれとアルカリ金属のハロゲン化物を担持させた担持型パラジウム系触媒（不飽和ジエステル製造用触媒）の再生処理

8

流中で、100～300℃の範囲の温度で処理するハロゲン化処理工程と

を含むことを特徴とする不飽和ジエステル製造用触媒の再生方法であり、

請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の不飽和ジエステル製造用触媒の再生方法に関し、触媒がパラジウム、アンチモンおよびバナジウムを含有するものであり、

請求項3に記載の発明は、請求項1または請求項2に記載の不飽和ジエステル製造用触媒の再生方法に関し、加熱処理工程を、前記還元処理、酸化処理、還元処理の順序で行うものであり、

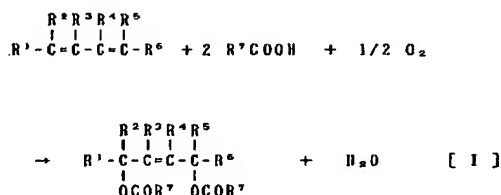
請求項4に記載の発明は、請求項1～3のいずれかに記載の不飽和ジエステル製造用触媒の再生方法に関し、加熱処理工程を、二酸化炭素を含有するガスの存在下で行うものである。

以下、本発明の方法を詳細に説明する。

触媒

共役ジエン、カルボン酸および分子状酸素を気

相流通反応させて、不飽和ジエステル（不飽和グリコールジエステル）を得る反応は、一般に、次式



（但し、式 [ I ] 中の  $R^1 \sim R^6$  は、各々独立に、水素原子、または低級アルキル基等の炭化水素基を表し、それぞれ同一であっても異なっているもよく、また、 $R^7$  は低級アルキル基等の炭化水素基を表す。）

で表される主反応からなる。

本発明の方法に係る前記担持型パラジウム系触媒を用いる、共役ジエンのカルボン酸による酸化的アシルオキシ化反応では、一般に、前記式 [ I ]

I 1

ブテンを生成する反応に使用され、触媒活性が低下もしくは失活した触媒である。

この担持型パラジウム系触媒には、担体成分のほかに少なくともパラジウムを触媒金属成分として含有するものであるが、パラジウムのほかに、所望に応じて、たとえば、Mg、Ca、Ba等のIIa族、V（バナジウム）等のVa族、Cr、Mo等のVIa族、Mn等のVIIa族、Co、Ni等のVIIIa族、Zn等のIIb族、B（ホウ素）、Al等のIIIb族、Sn、Pb等のIVb族、P（リン）、As、Sb、Bi等のVb族、Se、Te等のVIb族の各元素等の各種の元素のうちの一つまたは二種以上が、適宜の組み合わせで、触媒金属成分等の触媒成分として含有されていてもよい。

これらの中でも、特に、少なくともパラジウム、アンチモンおよびバナジウムを含有するものが好ましい。

前記触媒を調製するに際して、前記アンチモンおよびバナジウムは、各種の化合物、たとえば、

I 3

]のようにアシルオキシ基（ $R^7COO-$ ）の、いわゆる1,4-付加型反応がほとんどであるが、他の位置への付加型反応（たとえば、1,2-付加型反応）も極く少ないが併発する。

たとえば、共役ジエンとしてブタジエンを用い、カルボン酸として酢酸を用いた場合には、前記式 [ I ] による1,4-ジアセトキシブテン-2が主生成物であり、同時に極微量の1,2-ジアセトキシブテン-3などが生成する。

本発明の触媒再生方法において、再生に供する触媒としては、前記気相流通反応による不飽和ジエステルの製造用の、活性促進成分としてアルカリ金属のカルボン酸塩またはそれとアルカリ金属のハロゲン化物を担持した担持型パラジウム系触媒であって、活性低下もしくは失活したものであれば特に限定されるものではないが、好ましくは、前記反応（共役ジエン、カルボン酸および分子状酸素から不飽和ジエステルを生成する反応）、特に好ましくは、ブタジエン、酢酸および分子状酸素から気相流通反応によりジアセトキシ

I 2

ハロゲン化物、無機酸塩、有機酸塩、酸化物、水酸化物など、あるいはこれらの混合物もしくは複合化合物等として担持可能であるが、アンチモンについては、通常、三酸化アンチモンが、バナジウムについては、通常、メタバナジン酸アンモニウムが特に好適に使用される。

前記担持型パラジウム系触媒に使用される担体としては、前記反応に使用可能な触媒の担体として使用されうるものであればどのようなものでもよく、具体的にはたとえば、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、ゼオライト等の酸化物系担体、活性炭などが代表的な例として挙げられる。これらの中でも、特にシリカ、チタニアなどが好ましい。

なお、これらの担体は、一種単独で用いられていてもよいし、二種以上を混合物等として併用されていてもよい。

触媒の活性促進成分として用いられる前記アルカリ金属のカルボン酸塩としては、アルカリ金属（リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム

I 4

またはセシウム)のカルボン酸塩(脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン酸塩、脂環式カルボン酸塩等)であれば特に制限はないが、通常は、酢酸セシウム等の前記各種のアルカリ金属の酢酸塩が好適に使用される。

なお、これらは一種単独で使用されていてもよく、二種以上が併用されていてもよい。

触媒の活性促進成分として場合により用いられる前記アルカリ金属のハロゲン化合物としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムまたはセシウムのフッ化物、塩化物、臭化物またはヨウ化物を挙げることができる。これらの中でも、通常は、塩化セシウム等の前記各種アルカリ金属の塩化物を好適に使用することができる。

なお、これらは、一種単独で使用されていてもよいし、二種以上が併用されていてもよい。

前記アルカリ金属のカルボン酸塩は、担体1gに対して、0.01~40mmolの範囲の担持量で担持させることが好ましいが、この範囲に限定されるものではない。

15

素質等)の焼却除去が不十分になり、一方、あまり高すぎるとパラジウム等の触媒金属成分のシンタリング等が引き起こされ、十分な再生を行うことができない。特に好ましい酸化処理の温度範囲は、200~400℃程度である。

この酸化処理に用いる分子状酸素含有ガスとしては、純酸素を用いることもできるが、通常は、空気あるいは窒素、水蒸気等の不活性ガスで希釈したものを好適に使用することができる。この場合、酸素濃度は、0.1~50容量%の範囲内に調整するのが好ましい。

なお、後述のように、この酸化処理を、上記の分子状酸素含有ガスに二酸化炭素を同伴させて行うことにより、再生効果をより一層向上させることができる。

#### <還元処理>

前記還元処理は、対象とする触媒を、還元性ガスの雰囲気下、100~500℃、好ましくは150~500℃、さらに好ましくは200~400℃の温度範囲で還元処理することにより行う。

17

前記アルカリ金属のハロゲン化合物は、必ずしも担持しなくてもよいが、通常、アルカリ金属のカルボン酸塩と共に担持することが好ましい。その場合、アルカリ金属のハロゲン化合物は、担体1gに対して、0.01~40mmolの範囲の担持量で担持させることが好ましいが、この範囲に限定されるものではない。

#### 触媒の再生操作

本発明の方法においては、前記活性低下もしくは失活した触媒を、前記したように一連の特殊な処理工程、すなわち、酸化処理、還元処理を交互に行う加熱処理工程、それに次いで行う塩素化処理工程によって再生することができる。

#### (加熱処理工程)

##### <酸化処理>

前記酸化処理は、分子状酸素を含有するガスを用いて、対象とする触媒を、100~500℃の温度範囲で酸化処理することにより行う。この酸化処理温度があまり低すぎると、触媒上の付着物(炭

16

この還元性ガスとしては、水素、アルコール、オレフィンなど各種のものを一種単独であるいは二種以上を混合して使用可能であるが、特に好ましいのは水素である。

なお、前記還元性ガスは、窒素、水蒸気等の不活性ガスで希釈して用いることもできる。

また、後述のように、この還元処理を、上記の還元性ガスに二酸化炭素を同伴させて行うことにより、再生効果をより一層向上させることができる。

#### <酸化処理と還元処理の順序>

本発明の触媒再生方法において、前記加熱処理工程では、前記酸化処理と前記還元処理とを交互に行う。その際の、酸化処理と還元処理とをどちらから初めてもよいが、この交互に行う処理のうち最後の処理は、還元処理にすることが好ましい。

処理の繰返し数としては、特に制限はないが、酸化処理と還元処理との繰返しを1サイクルとして、通常、1~2サイクル程度である。

18

具体的には、たとえば、還元処理→酸化処理→還元処理にする方式、酸化処理→還元処理→酸化処理→還元処理にする方式等を挙げることができる。特に好ましい方式は、還元処理→酸化処理→還元処理の順序で加熱処理を行う方式であり、この方式によると、理由は明らかではないが、極めて効果的にかつ効率よく再生することができる。

なお、各処理の前後には、必要に応じて適宜に、不活性ガス等による系のバージ等の所望の処理を行ってもよい。

#### ＜同伴ガス＞

この加熱処理工程における前記酸化処理および還元処理においては、前記それぞれのガス（分子状酸素含有ガス、還元性ガス）中に、さらに二酸化炭素を含有させることが好ましく、特に加熱処理の全工程期間中に二酸化炭素を含有させることが好ましい。

これらの加熱処理において二酸化炭素を存在（同伴）させることにより、より一層の効果的な

19

じ、本発明の目的を達成することができない。

本発明の触媒再生方法においては、前記加熱処理工程で所定の処理を行った触媒（すなわち、再生中間触媒）を、カルボン酸とハロゲン含有化合物とを含有するガス気流中で、100～300℃、好ましくは、150～250℃の温度範囲で処理する。

このハロゲン化処理工程において用いる前記ハロゲン含有化合物としては、特に限定されるものではないが、本質的に、ハロゲンを含み、その全部または一部が分解して触媒にハロゲンを供給する化合物であればよい。

しかし、使用上の便宜を考慮すると、本発明においては、ハロゲン含有化合物として、フッ化水素、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素などのハロゲン化水素類；フッ化メタン、クロロメタン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、臭化メタン、ヨウ化メタンなどのハロゲン化メタン誘導体；フッ化カルボニル、ホスゲン、臭化カルボニルなどのカルボニル類；フルオロ酢酸、クロロ酢

21

酸、臭化酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、クロロプロピオン酸、クロロ酪酸などのハロゲン化カルボン酸およびそれらのエステル類；クロロアセトアルデヒド、ジクロロアセトアルデヒドなどのハロゲン化アルデヒド類、クロロアセトン等のハロゲン化ケトン類、フッ化エタン、クロロエタン、臭化エタン、1,2-ジクロロエタン、1,1-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,2-ジクロロプロパン、クロロブタン、1,4-ジクロロブタン、クロロブテン、1,4-ジクロロブテンなどのハロゲン化炭化水素などを挙げることができる。

なお、この二酸化炭素の作用は、明らかではないが、たとえば、活性促進成分のひとつであるアルカリ金属のカルボン酸塩の熱安定性を促進する効果に関係するものと推定される。

#### （ハロゲン化処理工程）

前記加熱処理工程を行うことにより、活性低下もしくは失活した触媒上の付着炭素質を焼却除去し、パラジウムおよびその他の金属成分を還元状態もしくは適度な酸化状態に戻すことができる。

これにより、触媒活性は復元することができるものの、この加熱処理工程だけでは、場合によっては触媒活性の復元が不十分になったり、あるいは復元できた場合にも触媒の安定性に欠け、短期間に活性が低下したり、反応-再生の繰り返しにより次第に復元率が不十分になるなどの問題が生

20

酸、臭化酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、クロロプロピオン酸、クロロ酪酸などのハロゲン化カルボン酸およびそれらのエステル類；クロロアセトアルデヒド、ジクロロアセトアルデヒドなどのハロゲン化アルデヒド類、クロロアセトン等のハロゲン化ケトン類、フッ化エタン、クロロエタン、臭化エタン、1,2-ジクロロエタン、1,1-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,2-ジクロロプロパン、クロロブタン、1,4-ジクロロブタン、クロロブテン、1,4-ジクロロブテンなどのハロゲン化炭化水素などを挙げることができる。

これらの中でも、1,4-ジクロロブテン等のクロロ炭化水素類、モノクロロ酢酸等のクロロ酢酸類などが好ましく、特に、1,4-ジクロロブテンなどが好ましい。

なお、これらのハロゲン含有化合物は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

このハロゲン化処理に使用する前記カルボン酸としては、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン

22

酸、脂環式カルボン酸等の各種のものが使用可能であるが、通常は、酢酸、プロピオン酸等の低級カルボン酸が好適であり、特に酢酸が好ましい。

このハロゲン化処理における、前記カルボン酸およびハロゲン含有化合物を含有する混合ガス中のそれぞれの濃度としては、特に制限はないが、通常は、カルボン酸の濃度を5～85容積%の範囲とし、ハロゲン含有化合物の濃度を0.001～5容積%の範囲にするのが好適である。

なお、この混合ガスには、希釈剤として適当な不活性ガス、たとえば、窒素、水蒸気等を適宜に含有させて使用することができ、また、必要に応じて上記以外の添加剤を適宜に含有させることもできる。

#### <活性促進成分の添加>

本発明の触媒再生方法においては、少なくとも前記加熱処理工程と前記ハロゲン化処理工程とをこの順序で実施するものであれば、必要に応じて、ほかにどのような操作や処理を組み合わせてもよい。

23

ば、前記加熱処理工程の実施時に加熱処理ガス中に、前記アルカリ金属のカルボン酸塩等の活性促進成分の蒸気を同伴させて行う方法などを挙げることができる。

なお、こうした活性促進成分の補給は、必ずしも必須ではないが、再生処理後の触媒の安定性をより一層向上させるために有効であり、この点から、適宜に実施することが好ましい。

#### 再生操作後の反応

以上のようにして再生操作を終了した触媒、そのまま反応（共役ジエン、カルボン酸および分子状酸素を含有する反応ガスから気相流通反応により不飽和ジエステルを生成する反応）に使用することができる。

この気相流通反応を実施する方法としては、固定床方式、流動床方式など各種の方式による所望の方法を採用して行うことができる。

前記共役ジエンとしては、各種のものが使用可能であるが、通常は、炭素数6以下の共役ジエン、たとえば、ブタジエン、イソブレン、ビベリ

25

たとえば、所望に応じて、この再生に係るいずれかの時点すなわち、前記加熱処理工程の開始前の段階（反応時を含む）、加熱処理工程の開始から前記ハロゲン化処理工程の終了までの段階およびハロゲン化処理工程終了後の段階（反応時を含む）のうちの適当な時点において、活性促進成分であるアルカリ金属のカルボン酸塩の触媒成分を触媒に補給してもよい。中でも、加熱処理工程の開始からハロゲン化処理工程の終了までの段階において、活性促進成分の触媒への補給が好適である。

この活性促進成分の触媒への補給は、その成分となる前記活性促進成分を再生処理ガス等の処理ガス（バージ用ガスや反応ガスであってもよい）中に同伴させて、触媒上に添加担持する方法、または、一旦再生器から触媒を取り出し、これに活性促進成分を水および／またはアルコールからなる溶媒で溶解したものを加え、溶媒を蒸発させることにより、触媒上に添加担持する方法などにより好適に行うことができる。具体的には、たとえ

24

レン、2,3-ジメチルブタジエン、シクロペンタジエン等が好適に使用され、中でも、ブタジエン、イソブレン等が好ましく、特にブタジエンが好ましい。

なお、これらは一種単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

また、前記共役ジエンと反応させる前記カルボン酸としては、通常この分野で使用されるものなど任意のものを使用することができる。具体的には、たとえば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、ペンタン酸、ヘキサン酸等の脂肪族カルボン酸、シクロヘキサカルボン酸等の脂環式カルボン酸、安息香酸等の芳香族カルボン酸などを挙げることができる。これらの中でも、特に酢酸が好ましい。

なお、これらは一種単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

前記反応に供する酸素は、反応系に純酸素として供給してもよく、あるいは空気等の混合ガスとして供給してもよい。

26



前記反応に供する反応ガス中における前記共役ジエン、カルボン酸および酸素のそれぞれの濃度は、特に限定されるものではなく、それぞれの濃度を広範囲に、たとえば、1～98容量%の範囲で変化させる。好ましくは、供給する反応ガス中の共役ジエンの濃度を1～85容量%、カルボン酸の濃度を5～85容量%の範囲に適宜に選定し、分子状酸素の濃度を反応ガスが爆発範囲の組成とならない範囲に適宜に選定すればよい。この場合、分子状酸素の濃度は、通常、1～50容量%の範囲から選定するのが好適である。

なお、前記反応は、たとえば、窒素、アルゴン、二酸化炭素等の反応に支障のない不活性ガス等の他の成分の存在下で行うこともできる。

また、所望に応じて、前記反応ガス中には、触媒活性もしくは選択性の向上あるいは触媒寿命の延長のための添加成分（たとえば、1,4-ジクロロブテン等のクロロ炭化水素類、モノクロロ酢酸等のカルボン酸の塩素誘導体等のハロゲン含有有機化合物など）を適宜に含有させてもよい。

27

ジアセトキシブテンを主成分にするジアセトキシブテンを高い収率で長期間安定に生産することができる。

この反応によって活性低下もしくは失活した触媒は、本発明の触媒再生方法に従って好適に再生することができ、前記不飽和ジエステル製造用触媒として有効に利用することができる。

#### 〔実施例〕

次に、本発明を、実施例および比較例によってさらに詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨の範囲を逸脱しない限り、種々の変形が可能である。

#### （実施例1）

##### （A）触媒の調製例

三塩化アンチモン128.7 gを1,460 mlのアセトンに溶解して均一な溶液にし、一方、粒子径10～200  $\mu\text{m}$ のシリカ担体750 g（2,000 ml）をフラスコに入れ、これに前記溶液を加えて前記担体に含浸させた。フラスコ内をアスピレーター

29

前記反応を行うに際しての反応ガスの供給速度は、触媒組成、反応物の組成や反応条件などの他の条件や目標にする生成物の収率等により適宜に選定すればよいのであるが、単位触媒1 gに対して、通常、100～10,000 l/hrの範囲から選ばれ、好ましくは、500～5,000 l/hrの範囲から選ばれる。

反応温度は、特に限定されるものではないが、通常、100～300  $^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは100～250  $^{\circ}\text{C}$ の範囲に設定するのが適当である。

反応圧力は、反応ガスおよび生成ガスが実質的にガス状態を保つ範囲であれば特に限定されるものではなく、前記反応は、減圧、常圧あるいは加圧のいずれでも行いうる。一般には、常圧または加圧状態で行われる。

以上のようにして、共役ジエンのカルボン酸による酸化的アシルオキシ化反応によって不飽和ジエステル（不飽和グリコールのカルボン酸ジエステル）、特にブタジエンの酢酸による酸化的アセトキシ化反応によって、工業的に特に有用な1,4-

28

で減圧し、アセトンを蒸発させて、三塩化アンチモンを担体に担持させた。

この担持物を、濃度20重量%の炭酸アンモニウム水溶液よりなる中和液3,000 mlの中に投入し、30分間かけて中和反応を行い、純水で10回洗浄した後に、110  $^{\circ}\text{C}$ で一夜かけて乾燥させ、空気気流中で、大気圧の下に500  $^{\circ}\text{C}$ にて3時間かけて焼成処理した。

この焼成物を、ロータリーエバポレーターに入れ、112.2 gのテトラアンミンパラジウム硝酸塩、44.0 gのメタバナジン酸アンモニウムを溶解させた水溶液（1450 ml）を加え、水を蒸発させて、触媒金属成分を担持させた。

この後、この担持物を、90  $^{\circ}\text{C}$ にて一夜かけて乾燥し、さらに、空気気流中で、500  $^{\circ}\text{C}$ で3時間かけて焼成処理を行った後に、水素気流で、再生中間触媒を、200  $^{\circ}\text{C}$ で2時間かけ、続いて400  $^{\circ}\text{C}$ で2時間かけて、還元処理した。

次いで、この還元処理物に、120 gの塩化セシウムと120 gの酢酸セシウムを1,420 mlの水に

30

第1表

反応時間 (hr.)	ジASETキシブテン 類の 生成量 (g/l・触媒・時間)	ジASETキシブテン 類の 選択率 (%)
100	277.6	90.7
200	162.1	90.2
300	157.2	90.5
400	152.1	91.8
500	143.5	90.7
600	117.3	83.8
800	68.3	81.9

溶解した水溶液を加え、水を蒸発させ、活性促進成分を担持した触媒（担持型パラジウム系触媒）を得た。以下、この触媒を、触媒Ⅰと称することがある。

#### (B) 失活触媒の入手例

前記(A)で調製した前記触媒Ⅰ、1,500 mlを、内径81mmのステンレス製の流動床反応器に投入し、前記反応器にブタジエン：酢酸：酸素：窒素が10：30：3：57（容量比）である混合ガスを毎時1,500 lの速度で導入し、185℃において連続反応（流動床式気相流過反応）を行った。

反応を開始してから適当な時間後の、触媒1 l当たりのジASETキシブテン類（1,4-ジASETキシブテン-2およびその異性体混合物）の生成量および選択率を第1表に示す。

3 1

この反応で、800時間目のデータを採取した後、反応原料である混合ガスの供給を停止した。そして、代りに窒素ガスを流通させて、1時間かけてこの状態を保持した後に、室温までゆっくりと降温し、その後に、反応器を開放し、触媒を取り出し、これを失活（活性低下）させた。以下において、この失活した触媒を、失活触媒Ⅰと称することがある。

#### (C) 触媒の再生例

##### <加熱処理工程の例>

前記(B)で得た失活触媒Ⅰ、333 mlを、内径55mmのステンレス製の流動床再生器に投入し、窒素ガスを毎時300 lの速度で導入しながら150℃に昇温し、しかる後に、二酸化炭素：水素が65：35（容量比）の混合ガスを毎時500 lの速度で導入しながら、300℃で7時間かけて、失活触媒の還元処理をした。

次いで、窒素ガスにより、前記還元処理ガスを追い出した後、二酸化炭素：酸素：窒素が75：5：19（容量比）の混合ガスを毎時500 lの速度で

3 3

3 2

導入しながら、300℃で7時間かけて、失活触媒の酸化処理した。

しかる後、窒素ガスにより、前記酸化処理ガスを追い出した後、二酸化炭素：水素が65：35（容量比）である混合ガスを毎時500 lの速度で導入しながら、300℃で7時間、失活触媒の還元処理した。

##### <ハロゲン化処理工程の例>

次に、前記加熱処理工程を終了した触媒を、窒素ガス気流中で185℃に冷却後、前記温度で、酢酸：1,4-ジクロロブテン：窒素が36.7：0.005：63.35（容量比）の混合ガスを毎時474 lの速度で導入しながら12時間塩素化処理し、再生触媒を得た。以下、この1回目の再生を行った触媒を再生触媒Ⅰと称することがある。

なお、前記加熱処理工程およびハロゲン化処理工程による再生処理の際、触媒に活性促進成分を添加する目的で、前記各々の処理段階（酸化処理、還元処理およびハロゲン化処理段階）において使用したそれぞれの再生処理混合ガス（酸化処

3 4

理ガス、還元処理ガスおよびハロゲン化処理ガス)には、下記の要領で酢酸セシウムを同伴させた。

すなわち、前記各々の再生処理は、酢酸セシウム 300 g を担持したシリカ担体 (直径 3 mm の丸球状) 1,000 ml を充填した容器を前記各々の再生処理温度に加熱し、そこに前記それぞれの再生処理混合ガスを流通させ、酢酸セシウムの蒸気を含有させ、これを前記流動床再生器に導入することにより行った。

#### (D) 再生触媒による反応例

前記 (C) の再生処理後、再生触媒 I を前記流動床再生器に入れたまま、前記流動床再生器を反応器として用い、引き続きブタジエンの酸化的アシルオキシ化反応を前記 (B) と同様にして行った。

ただし、この反応は、前記 (B) に示したのと同様の組成の混合ガス (反応原料) を毎時 500 l の速度で導入することにより行った。

結果を第 2 表に示す。

3 5

を、上記の 1 回目の再生処理と同様にして再生処理した (2 回目の再生)。

その後、この 2 回目の再生処理で得た再生触媒を用いて、実施例 1 の (D) と同様にしてブタジエンの酸化的アシルオキシ化反応を実施した。

結果を第 2 表に示す。

#### (比較例 1)

実施例 1 に示す失活触媒 I、333 ml に対して、酢酸と 1,4-ジクロロブテンによる処理 (塩素化処理工程) を除いた以外は、実施例 1 の (C) と同様にして再生処理を行った。その後、この再生処理した触媒を用いて、実施例 1 の (D) と同様にしてブタジエンの酸化的アシルオキシ化反応を行った。

結果を第 2 表に示す。

#### (実施例 3)

実施例 1 に示す失活触媒 I、333 ml を、塩素化処理工程において、1,4-ジクロロブテン (容量比 0.005) に代えてモノクロロ酢酸 (容量比 0.008) を用いて処理した以外は、実施例 1 の (

3 7

#### (E) 再生と反応の繰り返し例

1 回目の再生を行った触媒すなわち再生触媒 I を用いて行った前記 (D) の反応によって再度劣化 (活性低下) した触媒 (失活触媒 II) を、再び前記 (C) と同様にして再生し、再生触媒 II を得た。

この再生触媒 II を用いて、前記 (D) と同様にして反応を実施した。

結果は第 2 表に示す。

#### (実施例 2)

実施例 1 の (B) で得た失活触媒 I、333 ml を、加熱処理工程において、二酸化炭素の代りに窒素を用いた以外は実施例 1 の (C) と同様にして再生処理した (1 回目の再生)。

その後、この 1 回目の再生処理で得た再生触媒を用いて、実施例 1 の (D) と同様にしてブタジエンの酸化的アシルオキシ化反応を行った。

結果を第 2 表に示す。

この反応で、再び劣化 (活性低下) した触媒

3 6

(C) と同様にして再生処理を行った (1 回目の再生)。

その後、この再生処理した触媒を用いて、実施例 1 の (D) と同様にしてブタジエンの酸化的アシルオキシ化反応を行った。

結果を第 2 表に示す。

この反応で、再び劣化 (活性低下) した触媒を、上記の 1 回目の再生処理と同様にして再生処理した (2 回目の再生)。

その後、この 2 回目の再生処理で得た再生触媒を用いて、実施例 1 の (D) と同様にしてブタジエンの酸化的アシルオキシ化反応を実施した。

結果を第 2 表に示す。

#### (実施例 4)

比較例 1 で反応により活性が低下した触媒を実施例 1 の (C) と同様にして再生処理した。

この再生触媒を用いて、実施例 1 の (D) と同様にしてブタジエンの酸化的アシルオキシ化反応を実施した。

結果を第 2 表に示す。

3 8

## (実施例 5)

実施例 1 の (B) で得た失活触媒 I、333ml を、加熱処理工程、ハロゲン化処理工程において、これら処理ガス中に、酢酸セシウムの蒸気を同伴させなかった以外は実施例 1 の (C) と同様にして再生処理を行なった。その後、この再生処理した触媒を用いて、実施例 1 の (D) と同様にして、ブタジエンの酸化的アシルオキシ化反応を行なった。

結果を第 2 表に示す。

第2表

			反応時間(hr.)									
			10	20	100	200	400	600	800			
実施 例 1	再生 1回目	フケヒキジツノ類生成量 (g/日・触媒・時間)	178.7	182.3	178.7	159.2	150.3	110.7	66.3			
		フケヒキジツノ類選択率 (%)	88.6	90.2	90.7	90.2	90.3	90.4	84.5			
	再生 2回目	フケヒキジツノ類生成量 (g/日・触媒・時間)	176.5	178.3	177.5	158.3	151.4	112.7	63.2			
		フケヒキジツノ類選択率 (%)	87.5	90.1	90.3	90.4	90.1	90.3	85.2			
比較 例 1	再生 1回目	フケヒキジツノ類生成量 (g/日・触媒・時間)	190.9	34.9	-	-	-	-	-			
		フケヒキジツノ類選択率 (%)	85.9	65.8	-	-	-	-	-			
実施 例 2	再生 1回目	フケヒキジツノ類生成量 (g/日・触媒・時間)	179.3	180.2	174.8	148.2	105.0	88.7	-			
		フケヒキジツノ類選択率 (%)	86.3	88.5	85.6	88.3	93.7	90.3	-			
	再生 2回目	フケヒキジツノ類生成量 (g/日・触媒・時間)	145.8	125.8	143.4	137.5	91.3	86.5	-			
		フケヒキジツノ類選択率 (%)	92.0	90.8	90.4	90.2	89.7	88.3	-			
実施 例 3	再生 1回目	フケヒキジツノ類生成量 (g/日・触媒・時間)	-	-	175.7	156.2	143.9	107.1	-			
		フケヒキジツノ類選択率 (%)	-	-	90.6	90.5	90.4	90.1	-			
	再生 2回目	フケヒキジツノ類生成量 (g/日・触媒・時間)	-	-	176.1	152.7	144.1	108.2	-			
		フケヒキジツノ類選択率 (%)	-	-	90.8	90.7	90.2	90.4	-			
実施 例 4	再生 1回目	フケヒキジツノ類生成量 (g/日・触媒・時間)	-	-	168.7	153.2	145.1	103.6	-			
		フケヒキジツノ類選択率 (%)	-	-	90.2	90.4	90.1	88.7	-			
実施 例 5	再生 1回目	フケヒキジツノ類生成量 (g/日・触媒・時間)	-	-	167.6	153.0	122.1	-	-			
		フケヒキジツノ類選択率 (%)	-	-	91.2	91.8	92.6	-	-			

## 〔発明の効果〕

本発明によると、活性促進成分としてアルカリ金属のカルボン酸塩、またはそれとアルカリ金属のハロゲン化物を含有する担持型パラジウム系触媒であって、共役ジエン、カルボン酸および分子状酸素を含有する反応ガスを気相流通反応させて不飽和ジエステル（不飽和グリコールジエステル）を製造する際に使用される触媒が劣化（活性低下もしくは失活）した際に再生する方法として、劣化した触媒を、一連の特殊な処理工程に従って順次処理するという特定の方法により再生処理しているの、触媒の活性、選択性および安定性等の性能を劣化前の元の触媒の高いレベルに極めて有効にかつ効率よく復元することができる。また、この再生によって、活性促進成分であるアルカリ金属のカルボン酸塩やアルカリ金属のハロゲン化物が変質したり、流失したりすることがなく、触媒活性、選択性および安定性等の優れた性能を十分に復元することができるので、再生処理後直ちに反応を再開することができ、しかも、反

応-再生の繰り返しによる触媒の利用期間を大幅に改善することもできる。さらに、この再生方法は、再生処理操作自体も著しく簡単であるなどの利点を有している。このように、本発明の触媒再生方法は、種々の利点を有しており、その工業的利用価値は極めて大きい。の

以上のように、本発明によると、共役ジエンのカルボン酸による気相流通酸化のアシルオキシ化反応による不飽和ジエステル製造用担持型パラジウム系触媒の工業的に著しく有利な再生方法を提供することができる。

特許出願人 東ソー株式会社

同 日本合成ゴム株式会社

代理人 弁理士 福村直樹



4 1

4 2

## 第1頁の続き

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>

B 01 J 38/42  
C 07 C 69/593

識別記号

庁内整理番号

6939-4G  
8018-4H